

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59882

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 N 3/14	1 0 2		D 0 6 N 3/14	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-211656
(22) 出願日	平成7年(1995)8月21日

(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(72) 発明者	芦田 哲哉 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
(72) 発明者	米田 久夫 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
(72) 発明者	平松 勝 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 蒸れ感の少ない黒色系銀面層付き人工皮革

(57) 【要約】

【目的】 蒸れ感の少ない黒色銀面付き人工皮革を提供する。

【構成】 赤外線を反射する黒色銀料を樹脂重量に対して2%以上含む、ポリウレタンを主体とする樹脂層が、20 $\mu$ m以上の厚さで表面に積層されている黒色銀面付き人工皮革。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】赤外線を反射する黒色顔料を樹脂重量に対して2%以上含む、ポリウレタンを主体とする樹脂層が20 $\mu$ m以上の厚さで積層されていることを特徴とする黒色系銀面層付き人工皮革。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面で赤外線を反射することにより、赤外線による人工皮革内部および裏面の温度上昇を抑えて蒸れ感が少なく、かつ柔軟で適度の伸縮性があり、形態安定性に優れた銀面層付き人工皮革に関するものであり、特にシューズ、手袋、衣料等の用途に適するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、人工皮革はその柔軟性、高級感、イージーケア性等により、スポーツシューズ、衣料、手袋等の広範囲の用途に使用されている。また、商品の感性の多様化、機能性に対する要求は年々高まり、これまでにない感性、機能性が要求されている。その中で、黒色あるいはそれに近い色は、ほとんどの用途に於て使用されている色であり、特に、スポーツシューズや手袋用途では、かなりのウェイトを占めている。そして黒色系銀面層付人工皮革の着色に使用される黒色顔料は、価格や取り扱いの容易さ、さらには耐久性等の点から、これまでカーボンブラックが主に用いられてきた。しかし、カーボンブラックを用いた従来の黒色系銀付人工皮革は、表面が赤外線を吸収するため、シューズや手袋として使用した場合、使用中にその裏面の温度が上昇し、人体からの発汗を促進し、内部温度の上昇と発汗により、足や手がむれる原因となっていた。そして、この温度上昇を抑えることに関しては、従来なんら対策がなされていなかった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、赤外線を反射する黒色顔料を樹脂重量に対して2%以上含む、ポリウレタンを主体とする樹脂層が20 $\mu$ m以上の厚さで積層されていることを特徴とする黒色系銀面層付き人工皮革に関するものである。

【0004】本発明の銀面層付き人工皮革は、例えば、以下の各工程を組み合わせることにより得ることができる。即ち、①極細繊維束または多孔繊維に変成し得る極細繊維または多孔繊維発生型繊維を製造する工程、②該繊維からなる絡合不織布を製造する工程、③必要に応じて不織布を仮固定する工程、④該絡合不織布に弾性重合体液を含浸し湿式凝固する工程、⑤該繊維を極細繊維束または多孔繊維に変成する工程、⑥赤外線を反射する黒色顔料を含む樹脂を少なくとも一面に積層する工程、である。なお、上記⑤の工程を上記③や④の工程の前に行ってもよいし、また上記⑤の工程を上記⑥の後に行ってもよい。本発明では、繊維軸に直角な方向での繊維断面

が海島構造構造となっている繊維から、海成分を除去して得られる繊維を極細繊維束、また島成分を除去して得られる繊維を多孔繊維と称している。そして海成分を除去する前の繊維を極細繊維発生型繊維、また島成分を除去する前の繊維を多孔繊維発生型繊維と称している。

【0005】本発明の極細繊維発生型繊維の島成分を構成するポリマーとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12で代表されるナイロン類、その他の可紡性のポリアミド類、ポリエチレンテレフタレートまたはそれを主体とする共重合体、ポリブチレンテレフタレートまたはそれを主体とする共重合体、脂肪族ポリエステルまたはその共重合体等の可紡性のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン類、等の溶融紡糸可能なポリマー類から選ばれた、少なくとも1種類のポリマーが挙げられる。また、海成分を構成するポリマーとしては、島成分と溶剤または分解剤に対する溶解性または分解性を異にし、島成分との親和性の小さいポリマーであって、かつ紡糸条件下で島成分ポリマーの溶融粘度より小さい溶融粘度であるか、あるいは表面張力の小さいポリマーであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、スチレンエチレン共重合体、スチレンアクリル共重合体などのポリマーから選ばれた少なくとも1種類のポリマーが挙げられる。また多孔繊維発生型繊維の海成分及び島成分を構成するポリマーとしては、それぞれ上記島成分構成ポリマー及び海成分構成ポリマーが使用でき、かつ海成分ポリマーと島成分ポリマーとの溶融粘度や表面張力の関係は上記海成分ポリマーと島成分ポリマーとの関係と同一である。

【0006】ポリマーには必要に応じて着色剤、劣化防止剤等の添加剤を配合することが可能であるが、本発明においては、表面の色との兼ね合いから、物性に支障のない範囲（通常はポリマーに対して1～20重量%）でカーボンブラックを添加するとより一層製品の品位が向上する。

【0007】極細繊維発生型繊維中に占める極細繊維成分の比率あるいは多孔繊維発生型繊維中に占める多孔繊維成分の比率は、40～80%重量%が紡糸安定性や経済性の点で好ましい。極細繊維発生型繊維及び多孔繊維発生型繊維は、従来公知の方法にて、延伸、巻縮、熱固定、カット、開繊などの処理工程を経て繊度約2～10デニールの繊維とする。

【0008】極細繊維発生型繊維を構成する極細繊維の単繊維繊度は0.1デニール以下であることが好ましい。単繊維繊度は0.1デニール以上になると繊維が太すぎて柔軟な風合いが得られない。しかし、風合いを損なわない範囲でレギュラー繊維を混綿することは可能であり、極細繊維の平均繊度の異なる極細繊維発生型繊維を混綿することもできる。本発明の人工皮革を構成する

繊維としては、上記したように、極細繊維束であっても、また多孔繊維であってもよいが、好ましくは極細繊維束であり、極細繊維束の場合には、特に柔軟性に優れた人工皮革となる。

【0009】極細繊維発生型繊維あるいは多孔繊維発生型繊維は、カードで解繊し、ウェバーを通してランダムウェブまたはクロスラップウェブを形成し、得られた繊維ウェブは所望の重さ、厚さに積層する。次いで、公知の方法にてニードルパンチあるいは水流絡合処理を行なって絡合不織布とする。この際、上記の異なる繊維を混

綿してもよい。ニードルパンチ数および条件は、使用針の形状やウェブの厚みで異なるが、一般的に200~2500パンチ/cm<sup>2</sup>の範囲で設定される。ニードルパンチ条件が強すぎる場合には、繊維の絡合効果よりもむしろ繊維の切断が増加することになり、引裂強力等の物性の低下を招くことになる。また、ニードルパンチ条件が弱すぎる場合には、剥離強力等の物性低下を招く。

【0010】この繊維絡合不織布は、必要に応じて、ポリビニルアルコールなどの糊剤による糊付けや、極細繊維発生型繊維の海成分を溶融させるといった、不織布を仮固定する工程を追加することによって、製品の物性、外観を向上させることができる。

【0011】次に繊維絡合不織布に弾性重合体を含浸し、凝固する。繊維絡合不織布に含浸する弾性重合体は、例えば、平均分子量500~3000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれた少なくとも1種類のポリマージオールと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの、芳香族系、脂環族系、脂肪族系のジイソシアネート化合物などから選ばれた少なくとも1種のジイソシアネート化合物と、エチレングリコール、エチレンジアミン、ブチレングリコールなどの、2個以上の活性水素原子を有する、少なくとも1種の低分子化合物とを所定のモル比で反応させて得たポリウレタンである。ポリウレタンは、必要に応じて、合成ゴム、ポリエステルエラストマーなどの弾性重合体等を添加した重合体組成物として使用してもよい。

【0012】次に、ポリウレタンを主体とした重合体を溶剤に溶解あるいは分散剤に分散させて得た重合体液を繊維絡合不織布に含浸し、重合体の非溶剤で処理して湿式凝固し、繊維質基体とする。この重合体液には必要に応じて着色剤、凝固調節剤、酸化防止剤等の添加剤を配合するが、本発明においては、表面の色との兼ね合いから、物性に支障のない範囲でカーボンブラックで代表される黒色系の顔料を添加すると、より製品の品位が向上する。この場合のカーボンブラックの好適な添加量は、黒度と物性の兼ね合いから、樹脂に対して、0.1~5重量%の範囲である。繊維質基体に占めるポリウレタンあるいはポリウレタン組成物の量は、固形分として重量

比で30~60%の範囲が好ましい。この範囲を外れると、繊維と弾性重合体とのバランスが悪くなり、製品の腰がなくなったり、ふくらみ感が得られなくなったりする。

【0013】重合体を含浸、凝固した繊維質基体は、極細繊維あるいは多孔繊維および重合体の非溶剤であり、かつ極細繊維発生型繊維の海成分あるいは多孔繊維発生型繊維の島成分の溶剤または分解剤で処理することにより、極細繊維発生型繊維を極細繊維束あるいは多孔繊維発生型繊維を多孔繊維とする。この工程は、前記したポリウレタン含浸、凝固工程に先立って行ってもよい。さらに、前記仮固定工程にポリビニルアルコール等の糊剤が使用された場合には、その溶剤（例えばポリビニルアルコールの場合には水）で処理することにより除去する。もちろんこの工程はもっと後で行ってもよい。

【0014】次に、この基体の少なくとも一面に、赤外線を反射する黒色顔料を含む樹脂を積層する。本発明でいう、「赤外線を反射する黒色顔料」とは、ポリ塩化ビニル中に該顔料を樹脂に対して2重量%練り込み、厚さ100μmのフィルム状態で測定した場合に、800nmの赤外線の反射率（以下赤外線反射率と称す）が70%以上を示す黒色系顔料である。この赤外線を反射する黒色顔料としては、例えば、ペリレンブラック（商品名バリオゲンブラック：BASF製）が使用される。

【0015】積層する樹脂としては、例えばポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン、およびこれらの混合系、シリコン変性ポリウレタン等の変性ポリウレタン樹脂などの公知の樹脂が用いられ、用途に応じて選択することができる。また必要に応じて、酸化防止剤等の添加剤や、他の着色剤（顔料や染料等：黒色である必要はなく、赤色、紺色、緑色等でもよい）を本発明の目的を大きく損なわない範囲で添加してもよい。樹脂の100%モジュラスも用途に応じて選択すればよいが、風合い、表面感の点から、30~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0016】本発明の、樹脂重量に対する黒色顔料の比率、積層する樹脂層の厚さの選定理由は、樹脂層が20μmより薄いと基体層の色を隠蔽することが難しく、隠蔽性を上げるためには顔料比率を上げなければならず、顔料比率を上げることは、物性低下と製造コストの上昇につながるためである。好ましくは30~100μmの範囲内である。なおここで称する樹脂層の厚さとは平均の厚みである。また、添加量は、赤外線反射効果の確保のため、樹脂重量に対して2%以上が必要で、望ましくは4~20%である。隠蔽性と製造コストの面から、本発明におけるより好ましい形態は、樹脂層を2層積層とし、上層に赤外線反射顔料を用い、下層（基体層に近い方の層）に通常のカーボンブラックを用いる2層構造である。

【0017】積層の方法は、ナイフコートやグラビアコート等によるコーティング法、離型紙上に樹脂を塗布し、基体と接着、乾燥した後、離型紙を剥離する方法、溶融した樹脂を基体上に塗布し、冷却固化させる方法など、従来公知の方法が用いられる。また、積層に先だって、着色、風合いを改良するためのリラックス処理等、基体に前処理を施すことは可能である。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される物ではない。なお、実施例中の部および％は、断わりの無い限り、重量に関するものである。

【0019】実施例1、実施例2、比較例1

カーボンブラックを含む6ナイロン50部、ポリエチレン50部よりなる10デニールの混合紡糸繊維を2.5倍に延伸し、巻縮を行い繊維長51mmに切断してステープルを得た。次いでクロスラップウェバーでウェブを作製し、ウェブの両側から交互に合計400パンチ/cm<sup>2</sup>のニードルパンチングを行い、目付け500g/m<sup>2</sup>の繊維絡合不織布をつくった。この不織布を、平均分子

\*4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールから重合したポリウレタンの16%ジメチルホルムアミド溶液に含浸し、凝固、水洗し、次いでトルエン中でポリエチレンを溶解、除去して、厚さ1.3mmの黒色シート状基材を得た。このシート状基材の、繊維とポリウレタンの重量比は、約60:40であった。次いで、離型紙上に表2に記載の処方で樹脂を塗布し、シート状基材と接着した後、乾燥し、離型紙を剥離して、シート状基材の上に樹脂層が積層された皮革様シートを得た。これらシートは、ともに適度の伸縮性と柔軟性を有し、外観及び風合い更に物性において、極めて天然皮革に類似していた。

【0020】これらのシートより、直径10cmの円形のサンプルを切り出し、図2に示すように、樹脂層を上にして置き、その12.5cm(5inch)上方から、赤外線ランプにて赤外線を照射し、サンプル裏面の温度を表面温度計により測定した。このときの照射時間と温度上昇との関係を表1に示す。

【0021】

【表1】

表1：赤外線照射時間とサンプル裏面の温度との関係

照射時間(分)	実施例1	実施例2	比較例1
0	24℃	24℃	24℃
1	43℃	43℃	45℃
2	45℃	45℃	72℃
3	47℃	46℃	77℃
4	48℃	48℃	81℃
5	49℃	50℃	82℃
8	50℃	51℃	83℃

【0022】表1から明らかなように、実施例1及び2の皮革様シートは比較例1に比べ、温度上昇がきわめて低くなっている。

【0023】さらに実施例1～2及び比較例1の皮革様シートをそれぞれ甲皮として用いて紳士用靴を作製し、7月のよく晴れた日に、片方の足に実施例1又は2の皮革様シートを用いた靴を履き、もう一方の足に比較例1

の皮革様シートを用いた靴を履き、4名による着用テストを行った結果、いずれの着用者においても、実施例1と2の皮革様シートを用いた靴は蒸れが少なかったのに対して、比較例1の皮革様シートを用いた靴は蒸れが大きかった。

【0024】

【表2】

表2：銀面層用樹脂組成物

	配合	部数	膜厚
実施例 1	NY-333	100部	40 $\mu$
	Paliogen Black L0084	5部	
	DHF/HEK-50/50	40部	
実施例 2	上層：		
	NY-333	100部	30 $\mu$
	Paliogen Black L0084	5部	
	DHF/HEK-50/50	40部	
	下層：		
	NY-333	100部	20 $\mu$
比較例 1	Dilac Black L1770S	5部	
	DHF/HEK-50/50	40部	
比較例 1	NY-333	100部	40 $\mu$
	Dilac Black L1770S	30部	
	DHF/HEK-50/50	40部	

NY-333: ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂 (大日本インキ製) 固形分25%, 100%モジュラス=65kg/cm<sup>2</sup>

Paliogen Black L0084: 赤外線反射顔料(BASF製) 顔料分100% 赤外線反射率85%

Dilac Black L1770S: カーボンブラック系顔料 (大日本インキ製) 顔料分20%赤外線反射率5%

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の黒色銀付き人工皮革は、黒色にもかかわらず、赤外線による温度上昇が極めて低く、白色銀面付き人工皮革と同等であった。さらに適度の伸縮性と柔軟性を有し、風合いや外観、性能においても天然皮革に極めて類似したものである。